

研究終了報告書

「疑似自由度を用いたメソスケール粗視化モデリング」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：畝山多加志

1. 研究のねらい

高分子をはじめとするソフトマターは種々の階層構造を持ち、マクロスケールの物性はそれら階層構造を反映して発現する。従って、原子レベルの構造だけを考えてもマクロスケールの物性を理解することはできない。原子スケールの構造がどのような各種ナノスケール(あるいはメソスケール)構造を形成し、そしてそれがどうマクロスケールに影響するかを理解することが必要となる。そのため、高分子のような材料の物性を取り扱うためにはナノ・メソスケールの構造に着目した粗視化モデルが有用である。

これまで、ソフトマターを表現するために種々の粗視化モデルが提案されてきた。粗視化モデルを構築するには主に2つの方法があり、1つは統計力学的に原子スケールのモデルから不要な自由度を消去するというものである。この手法は理論的には適切だが、複雑な構造を持つソフトマターに適用するには困難が多い。もう1つは現象論的にメソスケールのモデルを設計するというものである。ソフトマターではほとんどの場合にこちらの手法が採用されるが、しかし原子スケールのモデルとの対応が不明瞭であるという弱点がある。本研究では、これらの粗視化手法とは異なる第3の粗視化経路を確立し、実際の各種ソフトマターの粗視化モデルを構築することを目的とした。

近年、ポテンシャルや拡散係数といった従来は時間依存しないとされていた量を時間依存するゆらぐ自由度として扱う粗視化モデルが提案されている。これらの粗視化モデルは通常の意味で自由度内ものをいわば疑似的自由度としてモデルに取り込むことで、統計力学的整合性を保ちつつ高い記述能力を実現していると解釈できる。そこで、これらの粗視化モデルをより一般化し、しかも原子スケールの運動モデルとの対応を明らかとすることで、新しい粗視化経路を構築することを試みた。

この疑似自由度を使った新しい粗視化方法を用いることで、これまでに粗視化モデルの構築が困難だったソフトマター系を比較的単純な粗視化モデルで表現しシミュレーションを行うことができるようになる期待される。例えば、熔融状態から温度を下げて分子の動きが強く制限されている過冷却状態の高分子、階層的な結晶構造を持ち複雑な降伏挙動を示す結晶性高分子固体は身近な材料でありながら従来の粗視化モデルでは扱うことが難しい。新しい粗視化手法をこれらの系に適用し、粗視化シミュレーションを試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

疑似的な自由度を用いた新たな粗視化手法として、まず過渡ポテンシャルを用いた一般的な粗視化モデルをマイクロな運動モデルから導出し、新規粗視化手法として理論的に確立することを行った。通常の粗視化を行うと粗視化要素(粒子)は有効相互作用ポテンシャルで相互作用するようになる。過渡ポテンシャルは粗視化要素の感じるポテンシャルが一定ではなく時間とともに

にゆらいで変化するというものであり、そのゆらぎの起源はマイクロな運動モデルにあるはずである。

本研究では 2 つの方法で過渡ポテンシャルモデルを導出した。1 つはマイクロな運動モデルとして若干の粗視化を行った過減衰 Langevin 方程式を用い、もう 1 つはマイクロな運動モデルとして Hamilton の正準方程式を用いた。これらの理論により、粗視化自由度の従う運動方程式に表れるポテンシャルは一般的に時間依存してゆらぐ過渡ポテンシャルとできることや過渡ポテンシャルが確立的な運動モデルに従って時間発展することなどが示された。

過渡ポテンシャルの方法の応用として、既存の高分子の粗視化理論を整理し、例えばからみあい高分子の各種モデルに広く適用できる新たな知見を与えることに成功した。また、過冷却高分子と結晶性高分子固体といった既存の粗視化手法では取り扱いが困難であった高分子系のモデル化や解析を行った。これらの系では運動が非常に遅かったり実効的に凍結していたりするために既存手法の有効ポテンシャルではうまく表現ができない。時間や環境に応じて変化する過渡ポテンシャルを用いることで、過冷却高分子の動的不均一性を反映した非 Gauss 的な運動や結晶性高分子固体の降伏挙動を再現できるモデルを構築することに成功した。

さらに、拡散係数を疑似的な自由度として取り扱うゆらぐ拡散係数モデルについてもマイクロな運動モデルからの導出を行った。ゆらぐ拡散係数は過渡ポテンシャルをさらに粗視化したものと同とらえることができる。射影演算子法を用いることで、これまで現象論的にしか考えられていなかったゆらぐ拡散係数の時間発展をマイクロな運動モデルに対応付けることに成功した。また、ゆらぐ拡散係数が発現する機構について解析を行い、非常に単純な気体系でもゆらぐ拡散係数が発現しうることを示した。

(2) 詳細

「過渡ポテンシャルモデルの理論」

マイクロな運動モデルから出発し、時間依存する過渡ポテンシャルを含む粗視化運動モデルを理論的に導出することに成功した。従来の統計力学に基づく粗視化理論では、着目する粗視化自由度のみを残して他の自由度を消去することで粗視化運動モデルを導出していた。この場合、得られる粗視化運動モデルは粗視化自由度のみで閉じたものとなっており、消去した自由度の効果は有効相互作用ポテンシャルおよび時間遅れ(メモリ効果)として表れることとなる。メモリ効果を直接的に扱うのは容易ではなく、このことが従来の粗視化手法を使うのを困難としている。

一方、本研究では粗視化自由度以外に粗視化自由度に働くポテンシャルも時間に依存して変化する自由度(過渡ポテンシャル)として残している。このことにより、粗視化自由度の運動にメモリ効果を直接取り込まずとも過渡ポテンシャルの運動を通じて実効的にメモリ効果が取り込まれることとなる。このような粗視化モデルは Briels らによって現象論的に構築されたが[P. Kindt and W. J. Briels, J. Chem. Phys., 2007, 127, 134901; W. J. Briels, Soft Matter, 2009, 5, 4401-4411]、統計力学的な正当性は不明なままであった。本研究ではマイクロな運動モデルから過渡ポテンシャルを含む粗視化運動方程式を導出し、過渡ポテンシャルモデルを理論的に正当化した。

過渡ポテンシャルの導出として、異なる 2 つのマイクロ運動モデルを用いた 2 つの理論を構築し

た(図 1)。1 つ目はマイクロな運動モデルとして過減衰 Langevin 方程式を用いるものである。過減衰 Langevin 方程式は若干の粗視化を行った運動モデルであり、ソフトマターの運動の記述に広く用いられている。この系ではミクロスケール運動は確率的なものであり、ある運動の経路(軌跡)を取る確率は Onsager-Machlap 作用と呼ばれる量で特徴づけられる。そこで、Onsager-Machlap 作用に対して着目する粗視化自由度およびその自由度に働く過渡ポテンシャルのみを残して他の自由度を消去することを考えた。その結果、粗視化自由度の運動が過渡ポテンシャルを含む Langevin 方程式(LETP)になること、過渡ポテンシャルの運動がマイクロな運動に依存していることを示すことに成功した[主な研究成果 1]。

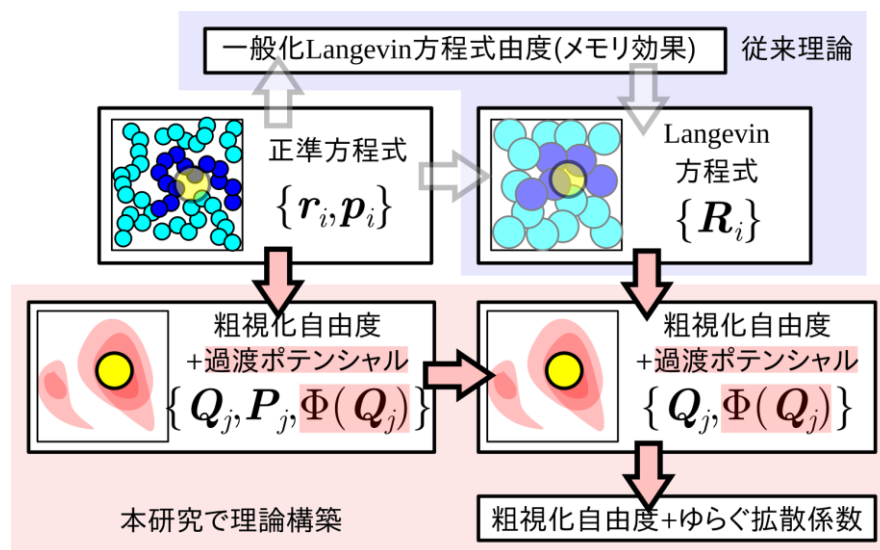


図 1: 本研究で開発した過渡ポテンシャルの理論の概要。従来の粗視化理論では正準方程式から Langevin 方程式やメモリ効果を持つ一般化 Langevin 方程式を導出する(図の右上、青色部分)。本研究では過渡ポテンシャルを自由度として導入することで新たな粗視化経路を構築した(図の下側、赤色部分)。過渡ポテンシャルはさらにゆらぐ拡散係数へと粗視化することもできる。

しかし、過減衰 Langevin 方程式は既に粗視化を行ったモデルであり、より基本的なモデルとしては正準方程式を用いるのが望ましい。また、Onsager-Machlap 作用を介した粗視化では過渡ポテンシャルの従う運動が陽的な形で得られない。そこで、2 つ目の理論として、正準方程式を用いるものを考えた。正準方程式は古典力学で最も基本的な運動方程式であり、ソフトマターを含む幅広い系を記述できる。既存のメモリ効果を含む粗視化理論は正準方程式に対して一部自由度のみを抽出する射影演算子の方法を用いて行われている。そこで、本研究では正準方程式に対して粗視化自由度とポテンシャルを自由度として残すように拡張した射影演算子を定義し、粗視化運動方程式を求めた。その結果、粗視化自由度は正準方程式型の方程式に従うが、その際にポテンシャルが過渡ポテンシャルで置き換えられる形となること、過渡ポテンシャルは一般化 Langevin 方程式に従うことを示すことに成功した[主な研究成果 3]。さらに、得られた粗視化運動方程式に対していくつかの近似を導入することで、過減衰 Langevin 方程式から得られたものと同様の LETP を導出することにも成功した。

これらの結果から、過渡ポテンシャルを用いた粗視化運動モデルはマイクロな運動モデルと整合した統計力学的に正当なものであることが示された。今後、過渡ポテンシャルの理論を用いて粗視化を行う際には大きく分けて2つの方法が考えられる。1つはマイクロな運動モデル(例えば分子動力学モデル)から過渡ポテンシャルを正確に求めるというものである。高精度かつ計算量の少ないシミュレーションの実現につながられるものと期待できる。もう1つは過渡ポテンシャルを経験的に設計して新たな粗視化モデルを構築することである。マイクロな運動モデルが非常に複雑な系に対して、定性的な新規経験的粗視化モデルを設計する際に、その運動モデルの形の指針を与えることができるものと期待できる。

「過渡ポテンシャルを用いた高分子の粗視化モデル」

前節で導出した過渡ポテンシャルを用いて現象論的に粗視化モデルを作ること、および既存の粗視化モデルを過渡ポテンシャルの観点から再度解釈し整理することを試みた。過去の研究から、過渡ポテンシャルの考え方の基本となった応答粒子動力学(RaPiD)モデルは高分子のからみあいを記述するスリップスプリング(SS)モデル[T. Uneyama, Y. Masubuchi, J. Chem. Phys., 2012, 137, 154902]と類似の理論構造を持っていることが知られている[T. Uneyama, J. Chem. Phys. J., 2019, 150, 024901]。過渡ポテンシャル理論を用いることで、SSモデルや類似するモデルを統一的にとらえることが可能となる。また、過渡ポテンシャル理論ではポテンシャル自体が自由度となっていることから、他の自由と同様に統計力学に基づく解析が正当化できる。

そこで、SSモデルとスリップリンク(SL)モデルに対して統一的な解析を試みた。SLモデル、SSモデルでは高分子の感じる動的な拘束であるからみあいを表現するため、高分子の動きを阻害するある種の架橋点を導入している。隣接する架橋点の間の分子量がからみあいの効果を決める基本的なパラメータであるが、実験的に測定できる平坦部弾性率と呼ばれる量に対応付けられるとされる。しかし、この特徴的分子量と平坦部弾性率の関係は明らかではなかった。本研究では統計力学的に問題を整理して解析し直すことで、特徴的分子量と平坦部弾性率の関係を明らかにした[主な研究成果 2]。この解析結果は簡易的な1本鎖シミュレーションの結果とよく整合しているだけでなく、既存の文献データもよく説明でき、からみあいの粗視化モデルの基本的パラメータについて新たな知見を与えるものである。

また、過渡ポテンシャルの方法を用いて経験的に粗視化モデルを構築することを試みた。過渡ポテンシャルはさまざまな系の粗視化に一般的に適用できるものであり、マイクロな詳細を考えず経験的にモデルを設計する際にも有用である。実際、既に過渡ポテンシャルの考え方を援用して過冷却状態にある水の運動をモデル化するという試みが行われている[Y. Hachiya, T. Uneyama, T. Kaneko, and T. Akimoto, J. Chem. Phys., 2019, 151, 034502]。本研究では過冷却高分子と結晶性高分子固体という既存の粗視化モデルでは取り扱いが難しかった系に対して過渡ポテンシャル理論の枠組み内で経験的粗視化モデルの構築を試み、分子動力学シミュレーションや実験結果との比較を行った。

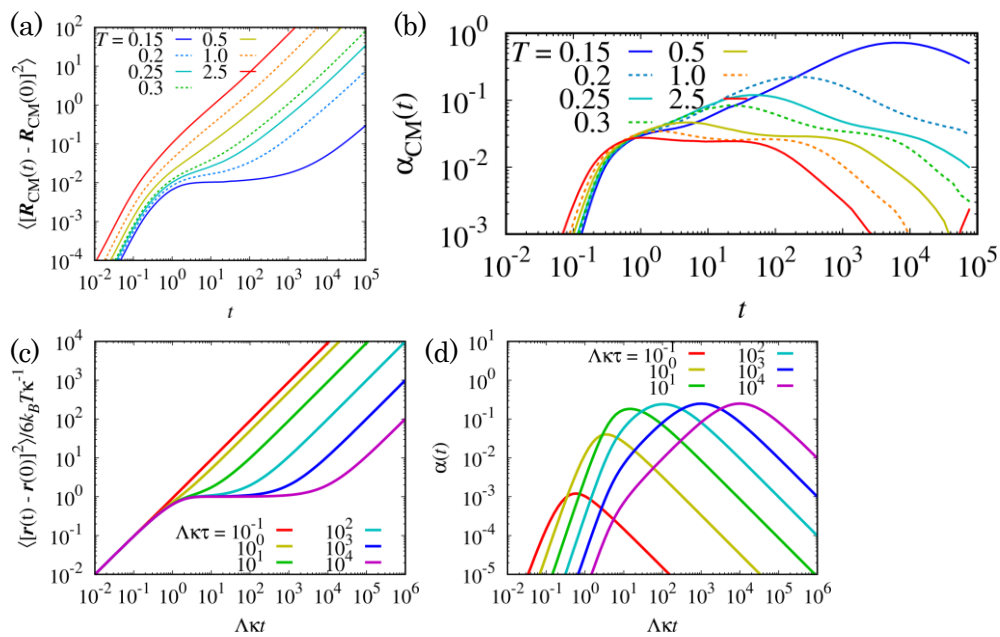


図2: 分子動力学(MD)シミュレーションとLETPによる高分子溶融体のMSDとNGP。(a) (b) MD、(c) (d) LETP。MDでは温度 T を下げると過冷却状態になり、LETPではポテンシャルの無次元緩和時間 $\Delta \kappa \tau$ を長くすると過冷却相当の状態になる。

過冷却高分子については高分子全体の形態でなく重心位置のみに着目した高レベルな粗視化を考えた。(この粗視化は本質的に低分子の過冷却液体でも同様である。)従来の手法では重心位置には並進対称性から有効ポテンシャルは働かない。従ってメモリ効果のみで複雑な運動を記述せねばならなくなるが、これは極めて困難である。一方、過渡ポテンシャル理論では重心には時間変化するポテンシャルが働く。これは過冷却系でよく知られているケージ効果に他ならない。過渡ポテンシャルの運動を調整することでケージ効果を調整することができ、その結果として重心の示す複雑な運動を表現することができるようになる。もっとも単純な形の過渡ポテンシャルモデルに対して重心の拡散の指標である平均二乗変位(MSD)および拡散の複雑さの指標である非 Gauss 性パラメータ(NGP)を解析的に求めることに成功した[主な研究成果 1]。これらの解析結果は図2に示すように分子動力学シミュレーションの結果とも定性的に一致しており、過渡ポテンシャルモデルが単純な構造でありながら複雑な運動を記述する能力を持つことを実証した。

結晶性高分子固体は低分子や金属の結晶とは異なり、結晶領域と非晶領域が層状に積層した結晶ラメラと呼ばれる特徴的な構造を持つことが知られている。さらに、結晶性高分子固体の力学的性質は結晶ラメラに強く影響されると言われている[K. Nitta and M. Takayanagi, J. Macromol. Sci. B, 2003, 42, 107-126]。特に大変形下では結晶ラメラが破砕することで降伏を生じ、それがマクロスケールの応力-ひずみ挙動にも表れる。このような結晶ラメラ構造とその破砕は既存の粗視化モデルでは取り扱うことがほぼ不可能であった。結晶を扱うために粗視化レベルを下げてモデルのスケールを細かくすると時間・空間的に大きなスケールで生じる破砕を表現しきれない。一方、粗視化レベルを上げて大きなスケールでモデルを組もうとしても、単純な相互作用ポテンシャルやメモリ効果では破砕をうまく表現できない。

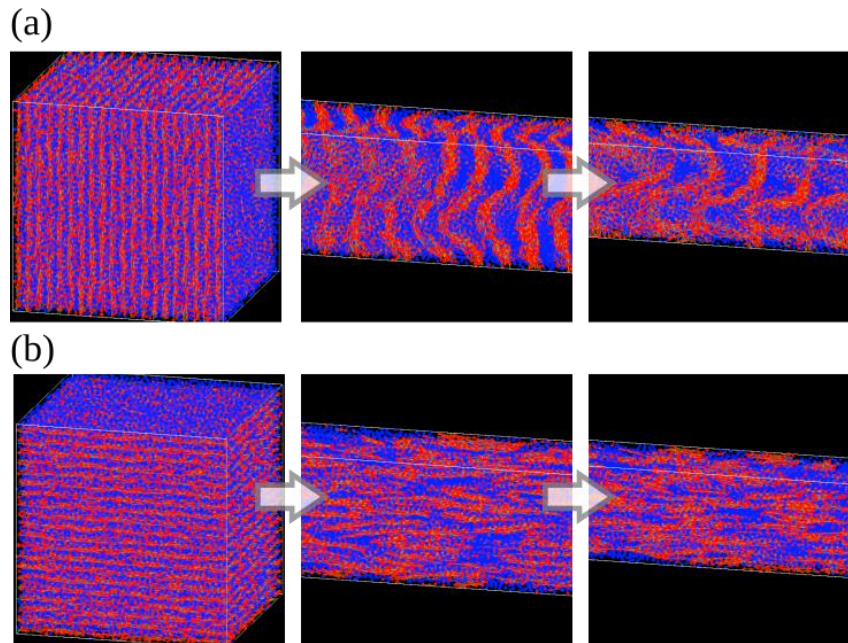


図 3: 過渡ポテンシャルを用いた粗視化モデルによる結晶性高分子の一軸延伸シミュレーションのスナップショット。赤と青の点がそれぞれ結晶領域と非晶領域の粗視化要素を表す。横方向が延伸軸。(a)延伸軸と結晶ラメラの積層方向が垂直。(b)延伸軸と積層方向が平行。それぞれ左から順に公称ひずみ $\varepsilon = 0, 2, 4$ 。

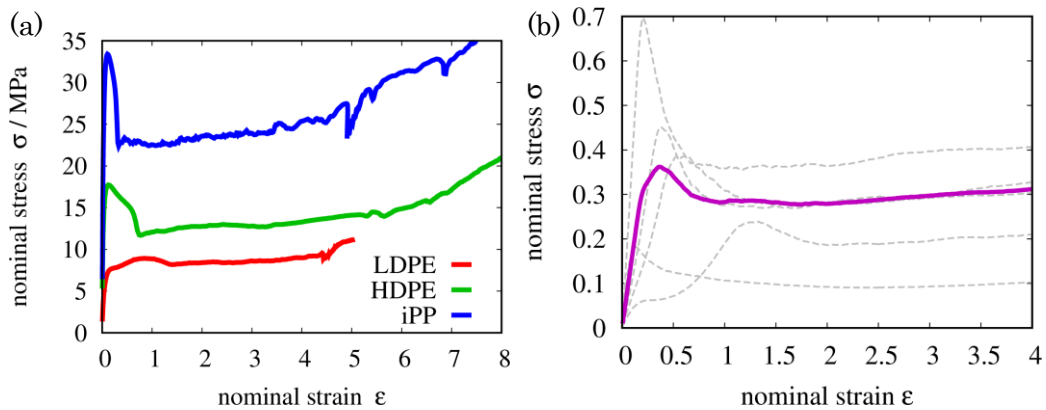


図 4: (a) 典型的な結晶性高分子の応力-ひずみ曲線。(HDPE: 高密度ポリエチレン、LDPE: 低密度ポリエチレン、iPP: アイソタクチックポリプロピレン)。(b) 過渡ポテンシャルを用いた粗視化モデルによる応力-ひずみ曲線。破線は延伸方向に対するさまざまなラメラの積層方向のデータ、実線はさまざまな積層方向のデータを平均したもの。

そこで、本研究では高粗視化レベルで過渡ポテンシャルを用いることで大きなスケールにおける結晶ラメラ構造の破碎を再現することを試みた。結晶ラメラ構造中の結晶層1層分程度を基本的な構造単位の大きさとする事で高レベルの粗視化を実現し、構造間の結合を過渡ポテンシャルとすることで破碎を再現できるようにした。図3に一軸延伸シミュレーションのスナップショット

の例を示す。延伸方向によらず、大変形下で結晶ラメラ構造が破碎されて数層程度がまとまって協同的に再配置している様子が確認できた。得られた応力-ひずみ曲線は図 4 に示すように典型的な結晶性高分子の実験データとよく似た形状となり、過渡ポテンシャルを用いることで結晶性高分子をうまくモデル化できることを示した。結晶性高分子は身の回りでも広く使われている重要な材料であるにも関わらず、その力学物性を現実的な形で取り扱うためのシミュレーションモデルはこれまでになかった。今後、モデルをさらに改良したりパラメータを合わせることで結晶性高分子のシミュレーションが進展するものと期待できる。

「ゆらぐ拡散係数の理論」

過渡ポテンシャルはポテンシャルを疑似的な自由度ととらえることで運動の粗視化記述を行うものであるが、疑似的な自由度として用いることができるのはポテンシャルに限らない。以前の研究で、からみあった高分子や過冷却液体の運動を記述するための粗視化運動モデルとして、拡散係数が時間とともにゆらぐというものが考えられている(ゆらぐ拡散係数)[T. Uneyama, T. Miyaguchi, and T. Akimoto, *Phys. Rev. E*, 2015, 92, 032140]。ゆらぐ拡散係数を持つ Langevin 方程式(LEFD)は解析的に詳細に調べられており、メモリ効果とは違う形で複雑な拡散挙動を記述できる新しい運動方程式のクラスと考えられている。

本研究ではゆらぐ拡散係数も過渡ポテンシャルと同様の疑似的自由度を使った粗視化モデルであると解釈し、マイクロな運動モデルとゆらぐ拡散係数の関係を調べた。直感的にはゆらぐ拡散係数は過渡ポテンシャルよりもより粗視化レベルが高い記述になっていると考えられる。実際、過渡ポテンシャルを用いた過冷却高分子の重心運動の記述は長時間領域では LEFD と同様になることが示された[主な研究成果 1]。これは適当な条件下で過渡ポテンシャルをさらに粗視化することでゆらぐ拡散係数が得られることを意味する。

また、マイクロな運動モデルからゆらぐ拡散係数を直接的に導出することも試みた。過渡ポテンシャルの場合と同様に、マイクロな運動モデルとして正準方程式を用い、射影演算子の方法を使ってゆらぐ拡散係数を求めることを試みた。粗視化自由度以外に、粗視化自由度に対するポテンシャル曲率を自由度として残す射影演算子を導入することで、メモリ効果を表すカーネル自体がゆらぐという粗視化運動モデルを導出した。この運動モデルに対してメモリ効果は無視する近似をかけることでゆらぐ拡散係数を導出することに成功した。

上述の方法ではゆらぐ拡散係数は消去したマイクロな自由度に由来するポテンシャル曲率のゆらぎによって発現していると解釈できる。実際、過冷却高分子やからみあった高分子で見られるゆらぐ拡散係数の起源はそうのように解釈することが可能である。ところが最近、運動にポテンシャルがほぼ効かない 2 成分気体系においてゆらぐ拡散係数が発現しうることが示された[F. Nakai, Y. Masubuchi, Y. Doi, T. Ishida, and T. Uneyama, *Phys. Rev. E*, 2023, 107, 014605]。この系に対して解析を行い、2 成分気体系においては速度の絶対値がゆらぐ拡散係数発現の起源となっていることを明らかとした。この結果はゆらぐ拡散係数についての新しい知見を与えるだけでなく、より一般に粗視化の際にどのような量を自由度として残すべきかを考える上で重要な示唆を与えるものであると考えられる。

3. 今後の展開

過渡ポテンシャルの用いた粗視化経路は形式論としては完成しており、今後の研究としてミク

ロなモデルとの対応をより扱いやすい形で整備することと実際の各種ソフトマター系に対して応用的に用いていくことが考えられる。社会実装につなげていくためには、ミクロな運動モデルとの対応を明らかにすることが必要となると考えられる。例えば、結晶性高分子固体のモデルは定性的に力学挙動を再現することまでは成功しているが、粗視化モデルのパラメータを実際の高分子の化学構造や結晶構造にまでは対応できていない。将来的には原子スケールの分子動力学計算や実験データとの系統的比較を通じて(おそらく5~10年程度データの蓄積とモデルの改良に取り組めば)実際の高分子を定量的に再現できるような粗視化シミュレーションを実現できるのではないかと考えている。

ゆらぐ拡散係数を用いた粗視化も過渡ポテンシャルと同様に形式論的な基礎は確立したものと考えている。過渡ポテンシャルよりもさらに粗視化を進めているため、ミクロな運動モデルとは直接対応させず、むしろ過渡ポテンシャルをさらに粗視化した場合にどのようにゆらぐ拡散係数と対応付けられるかを考えることで定量的な粗視化につなげていけるのではないかと考えられる。ただし、このためには多段階の粗視化の基礎となる統計力学理論の整備が必須であり、長期的視点に立って理論研究を進める必要があるものと考えられる。

しかし、本研究で開発した各種粗視化手法や粗視化モデルを誰でも手軽に扱えるほどの形とするには克服せねばならない課題が多い。他のソフトマターの粗視化モデル同様、どうしても各論的にならざるを得ない部分が多数残されてしまっていることが原因である。さまざまな対象に適用できる汎用ソフトウェア(例えば分子動力学や有限要素法のソフトウェアパッケージ)のような形で整備するためには、各論的な部分を包括する一般論を構築し、その中での過渡ポテンシャルやゆらぐ拡散係数の扱い方やパラメータの決め方等を確立せねばならない。そのような段階に至るまでには基礎科学的な発展がもう何段階か必要なはずであり、数十年程度の長期的視点に立って各段階の理論を少しずつ整備していく必要がある。

4. 自己評価

本研究では高分子をはじめとするソフトマターの疑似的自由度を用いた新規粗視化手法を開発することを目的としたものであり、特に過渡ポテンシャルモデルとゆらぐ拡散係数モデルをより一般化した体系を確立することを目指したものであった。そのためには疑似自由度の概念を確立するための基礎的理論とその有用性を実証するための各種粗視化モデル、そしてモデルと比較しモデルの改良につなげるための実験結果との比較を計画していた。これらの目的を実現するため、主に研究代表者がそれぞれの研究を進めた。また、ゆらぐ拡散係数については博士課程学生と共同で理論解析を行った。全体としては特に理論方面では十分な成果を得られたものと考えている。ただし、モデル化や実験の比較については将来的に有用な成果を得られたものの、当初目的から考えて不十分な部分も残った。

疑似的自由度を用いた粗視化理論については当初の想定に近い形で成果をあげることができた。すなわち、これまで各論的にしか考えられていなかった過渡ポテンシャルを用いた粗視化モデルを統一し、それをミクロな運動モデルに基づき正当化することに成功した。ゆらぐ拡散係数についてもまだ出版物にはできていないが同様に統一かつミクロな運動モデルに基づいた形でまとめることができた。これらは今後のソフトマターの粗視化モデル開発にとって重要な役割を果たすものと期待できる。これまでのソフトマターの粗視化モデルのほとんどは経験的に組まれたものであり、特に運動のモデル化については個々の研究者の経験と勘に頼るしかなく、その妥当

性も十分に保証されていないことがほとんどであった。今後は疑似的自由度を導入し過渡ポテンシャルやゆらぐ拡散係数を用いることで、統計力学的な妥当性の保証された一般的な枠組みの中でモデル化を行うことが可能となると期待できる。

開発した一般理論を用いた粗視化モデルと実験との比較については、ある程度の成果を出せているが、十分な実験データを取得できておらず、モデルと実験の定量的な比較にまでは至っていない。過冷却高分子の単純な運動モデルはこれまでの過冷却高分子のモデルよりも大幅な単純化に成功しており、このままではまだ物性のシミュレーション等にはつながらないものの、今後モデルを拡張することで各種物性計算にもつなげられるものと考えている。結晶性高分子固体のモデルは粗視化モデルとしては現実的なスケールで結晶性高分子の力学挙動を再現できる他に類を見ないモデルを作ることができた。まだ実際の各種高分子と比較できるようにするにはモデルの改良やパラメータの検討が必要ではあるが、将来的に各種プラスチック材料の解析や開発につながるのではないかと考えている。例えば、分子動力学シミュレーションと連携することで化学構造が階層構造を経由してどのようにマクロ力学物性に影響するのか、より強靱なプラスチック材料を作るためにはどのような階層構造を作ればいいのか等を理解するのに役に立てるのではないかと期待される。

当初はモデル化・実験対象として結晶性高分子固体の他に会合性高分子水溶液を想定していた。会合性高分子水溶液については他の研究者と協同で高分子の合成を試みたもののうまくいかず結果につなげることができなかった。しかし、研究期間の最終盤に会合性高分子水溶液について新たな解析手法の指針を得ることに成功した。今後、実験に再挑戦するか文献データを収集して理論解析を行うことで会合性高分子の運動について新たな知見を得られるのではないかと考えている。将来的には会合性高分子の流動性の制御や増粘性・流動性の改善等にもつなげられるのではないかと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 9件

1. T. Uneyama, "Coarse-graining of microscopic dynamics into mesoscopic transient potential model", <i>Physical Review E</i> , 2020, 101, 032106
粗視化の新しい手法として、ミクロな運動方程式から時間に依存した過渡ポテンシャルを含む粗視化運動方程式を基づく手法を開発した。具体的にはミクロな運動モデルとして過減衰 Langevin を考え、Onsager-Machlup 作用を介して一部自由度を消去することで過渡ポテンシャルを含む Langevin 方程式(LETP)を導出した。また、得られた LETP が過冷却系の運動をうまく記述できることを示した。
2. T. Uneyama and Y. Masubuchi, "Plateau Moduli of Several Single-Chain Slip-Link and Slip-Spring Models", <i>Macromolecules</i> , 2021, 54, 1338-1353
高分子のからみあいの特徴づける平坦部弾性率と粗視化モデルにおけるからみあい間の特徴的分子量の関係を明らかにした。過渡ポテンシャル等を用いた高分子の粗視化モデルでは平坦部弾性率と特徴的分子量の間の関係が十分には明らかでなかった。1 本の高分子の統計に着目し、近似的に計算を行うことで両者の関係について解析表現を得ることに成功し

た。この結果を用いて既存のモデルを新たな視点で統一的に解釈することが可能となった。

3. T. Uneyama, “Application of projection operator method to coarse-grained dynamics with transient potential”, *Physical Review E*, 2022, 105, 044117

1. の論文では過渡ポテンシャルの導出に成功しているものの、よりマイクロかつ基本的な運動モデルである Hamilton の正準方程式と過渡ポテンシャルの関係は明らかにできていなかった。そこで、射影演算子の方法を用いて正準方程式から過渡ポテンシャルを含む Langevin 方程式(LETP)の導出を行った。既存の粗視化手法である一般化 Langevin 方程式と同様、形式的に過渡ポテンシャルの従う運動とマイクロな運動モデルとを結びつけることに成功した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 畝山多加志, “過渡結合モデルにおける不均一なダイナミクス”, ソフトマター研究会, 招待講演, 2019/11/26.

2. T. Uneyama, “Coarse-Grained Modeling for Mesoscopic Dynamics of Polymers by Langevin Equation Transient Potential”, 18th International Congress on Rheology (ICR2020), 口頭発表, 2020/12/17.

3. T. Uneyama, “Modeling Mesoscopic Dynamics of Polymeric Systems by Coarse-Grained Dynamics Models with Transient Potentials”, Materials Research Meeting 2021, 招待講演, 2021/12/13.

4. 畝山多加志, “過渡ポテンシャルを用いた結晶性高分子の粗視化モデルの構築”, 第 70 回レオロジー討論会, 口頭発表, 2022/10/13.

5. 畝山多加志, “ゆらぐ過渡ポテンシャルを用いた高分子のメソスケール運動の粗視化”, レア・イベントの計算科学 第 5 回ワークショップ:レア・イベント解析とデータサイエンス, 招待講演, 2022/12/5.